

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке  
\_\_\_\_\_ Кружаев В.В.  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2013

## ОТЧЕТ

### О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития  
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКО-И ДЛИННОМЕРНЫХ  
НАНОСТРУКТУРНЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОГО  
СПЛАВА  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ ДЛЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ НАНОАКТЮАТОРОВ И СЕНСОРОВ

(Заключительный)

Зав.кафедрой  
профессор, д.т.н.

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

А.А. Попов

Научный руководитель  
профессор, д.т.н.

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

А.А. Попов

Исполнитель  
аспирант

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

А.В. Пушин

Екатеринбург 2013

## РЕФЕРАТ

**1. ФИО автора:** Пушин Артем Владимирович. Pushin Artem Vladimirovich.

### **2. Аннотация.**

Основной целью работы является получение и комплексное систематическое исследование тонко- и длинномерных наноструктурных высокопрочных материалов на основе сплавов системы  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  с эффектами памяти формы. Данные материалы будут получены с использованием методов быстрой закалки расплава спиннингованием.

В настоящем проекте решены следующие задачи:

- изготовлены ленты тройных сплавов состава вблизи стехиометрического  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , используя метод быстрой закалки расплава спиннингованием;
- изучены микроструктуры и фазовый состав сплавов в исходном состоянии и после термообработки с помощью методов рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии;
- измерены критические температуры начала и конца прямого и обратного мартенситного превращения, построены его диаграммы в зависимости от среднего размера нанозерен; определены температурные, деформационные и силовые характеристики эффектов памяти формы полученных сплавов и выяснена природы их зависимостей от химического состава (отклонения от стехиометрии  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ ) и структурного состояния;
- измерены механические свойства сплавов на растяжение в состоянии после закалки и после термической обработки.

Main main purpose of the work is obtaining and complex systematic research of thin and length nanostructural high-strength materials on the basis of  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  alloys with shape memory effects. These materials will be obtained by the superrapid quenching technique using the method of melt spinning.

In the present work the following tasks are solved:

- the melt-spun ribbons of ternary alloys with chemical composition near stoichiometric composition  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  were produced by the superrapid

quenching technique using the method of melt spinning of molten alloy onto a cold substrate;

- microstructures and phase composition of the alloys in an initial state and after heat treatment were studied using the methods of X-ray diffraction and electron microscopy;

- critical temperatures of the forward and reverse martensitic transformations have been determined, the diagrams of the dependence of the critical temperatures on the average size of nanograins have been constructed; temperature, deformation and force characteristics of the shape memory effects of the alloys have been determined and the nature of their dependences on the chemical composition (a deviation from stoichiometric composition  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ ) and the structural state was found out;

- mechanical properties of alloys in the initial state and after heat treatment have been measured.

**3. Ключевые слова:** термоупругие мартенситные превращения, эффекты памяти формы, нанокристаллы, быстрая закалка расплава, спиннингование струи. Thermoelastic martensitic transformations, shape memory effects, nanocrystals, rapid quenching, melt spinning technique.

**4. Тема отчета:** «Разработка и исследование тонко- и длинномерных наноструктурных высокопрочных материалов на основе тройного сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  с эффектами памяти формы для интеллектуальных наноактюаторов и сенсоров». «Research and development of fine and lengthy nanostructured high-strength materials based on ternary alloy  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  with shape memory effect for intelligent sensors and nanoactuators».

## СОДЕРЖАНИЕ

Реферат.....	2
Обозначения и сокращения.....	5
Введение.....	6
Основная часть.....	7
Заключение.....	11
Список использованных источников.....	13

## **ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**

ТМП – термоупругие мартенситные превращения;

ЭПФ – эффекты памяти формы;

БЗР – быстрая закалка расплава;

ТО – термическая обработка;

ТМО – термомеханическая обработка

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из практически важных открытий 20 века явилось обнаружение ТМП и связанных с ними ЭПФ, которые присущи классу новых функциональных и одновременно конструкционных материалов. В этой группе материалов сплавы на основе никелида титана имеют наилучший комплекс практически важных характеристик: самые высокие прочностные и пластические свойства, уникальные по величине эффекты термомеханической памяти, высокую надежность, механотермическую, механоциклическую и термоциклическую долговечность, свариваемость, коррозионную стойкость, биологическую совместимость. Они обладают сравнительно простым химическим составом и технологичностью как металлургического процесса, так и последующих производственных переделов.

Тем не менее применение данных сплавов в обычном поликристаллическом литом состоянии или после тех или иных известных обработок, ТО или ТМО, не всегда обеспечивает требуемые на практике физико-механические характеристики изделий. Необходимость получения существенно более высоких прочностных свойств сплавов в виде тонкомерных полуфабрикатов при сохранении или улучшении комплекса функциональных параметров ЭПФ инициировала один из подходов, основанный на использовании прежде всего для тройных сплавов Ti–Ni–Cu методов БЗР, в частности высокотехнологичного метода спиннингования струи расплава для получения тонко- и длинномерных лент с ЭПФ.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии и микродифракции электронов в широком интервале температур изучены фазовый состав и структура сплавов, близких по составу к стехиометрическому  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ . Также измерены механические свойства и электросопротивление сплавов. Исследуемые сплавы квазибинарного разреза  $\text{TiNi-TiCu}$ , обладающие в исходном литом состоянии ТМП ( $\text{B2} \Leftrightarrow \text{B19}$ ) и обусловленными ими ЭПФ, получены методом БЗР спиннингованием струи. Химический состав варьировали по титану и никелю, титану и меди и никелю и меди в пределах плюс-минус одного атомного процента ( $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{25+x}\text{Cu}_{25}$ ,  $\text{Ti}_{50-y}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25+y}$ ,  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25-z}\text{Cu}_{25+z}$ ,  $|x|, |y|, |z| \leq 1$  ат.%). Показано, что БЗР со скоростью охлаждения  $10^6$  К/с приводит к аморфизации всех исследованных сплавов. Нагрев до 723 К и выше обеспечивает их расстекловывание с образованием нано- или субмикроструктурной структуры В2-аустенита. Кристаллизация при термообработке происходит с изменением или без изменения химического состава по одному из трех механизмов, предложенных Хорнбогеном:

- полиморфная (или объемная) кристаллизация;
- первичная кристаллизация;
- кристаллизация по типу эвтектической реакции.

Измерения механических свойств сплавов в исходном состоянии после БЗР, а также после дальнейшей ТО показали следующее. В зависимости от отклонения состава сплавов от стехиометрического, обеспечивающего при ТО наряду с нанокристаллизацией распад, закономерно изменяются механические свойства и ЭПФ. При этом напряжение мартенситного сдвига  $\sigma_M$  варьирует от 60 до 90 МПа, предел дислокационной текучести  $\sigma_{0,2}$  - от 680 до 1200 МПа, временное сопротивление разрыву  $\sigma_B$  – от 850 до 1550 МПа, реактивное напряжение  $\sigma_p$  (разность пределов дислокационной и фазовой текучести  $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_M$ ) – от 620 до 1110 МПа. При этом в пределах 10-12 % сохраняется величина относительного удлинения  $\delta$  и несколько варьирует величина площадки фазовой псевдотекучести, обусловленной

переориентацией мартенситных кристаллов в направлении действующей силы (от 3 до 5 %) (рис. 1, 2).

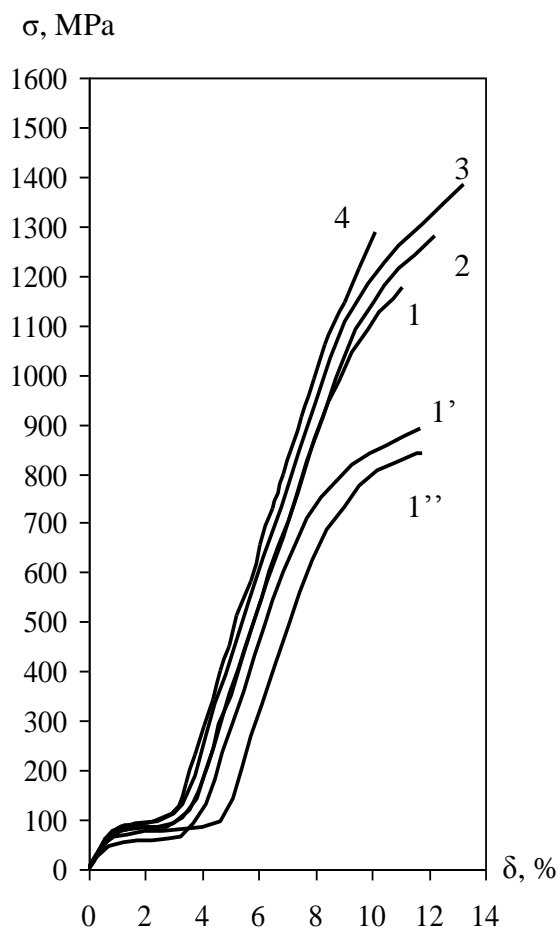


Рис. 1. Диаграммы растяжения лент поликристаллических сплавов

$\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{25+x}\text{Cu}_{25}$  : 1 -  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ , 2 -  $\text{Ti}_{50.25}\text{Ni}_{24.75}\text{Cu}_{25}$ , 3 -  $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}_{24.5}\text{Cu}_{25}$ ,  
4 -  $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{24}\text{Cu}_{25}$ ; ( $10^6$  К/с; ТО: отжиг (723 К, 10 минут)); 1' -  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  ( $10^6$   
К/с; ТО: отжиг (773 К, 10 минут)); 1'' -  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  ( $10^5$  К/с)

По температурным зависимостям удельного электросопротивления изучена кинетика процессов расстекловывания и прямого и обратного ТМП, определены характеристические температуры начала и конца кристаллизации из аморфного и афорфно-кристаллического состояний, критические температуры начала и конца прямого и обратного  $\text{B2} \Leftrightarrow \text{B19}$  ТМП. Построены диаграммы зависимости последних от химического состава сплавов. Варьирование химического состава по титану и никелю и по титану



и меди (в пределах плюс-минус одного атомного процента) позволяет прецизионно регулировать значения критических температур начала и конца прямого и обратного ТМП в практически важных интервалах (рис. 3, 4).

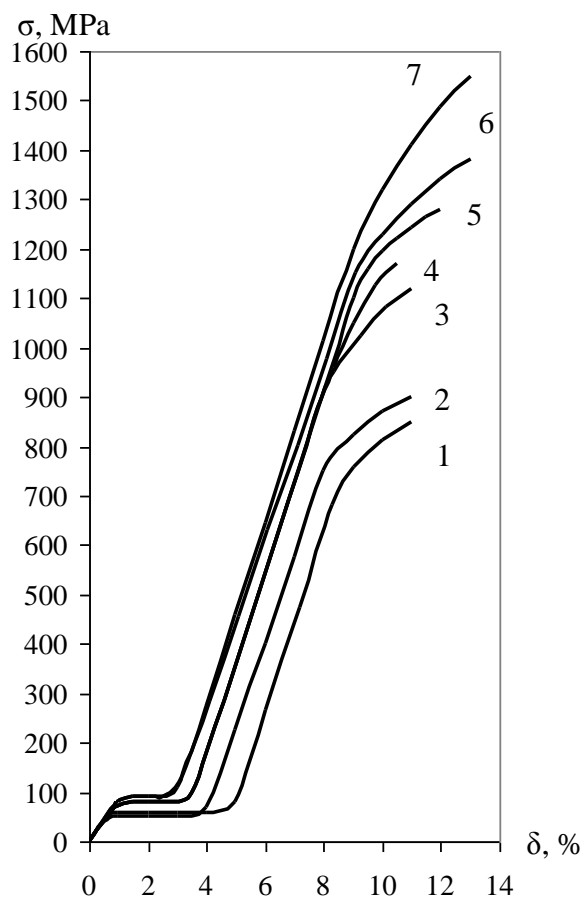


Рис. 2. Диаграммы растяжения лент поликристаллических сплавов  $\text{Ti}_{50-y}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25+y}$  : 1 -  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ , 2 -  $\text{Ti}_{49.75}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25.25}$ , 3 -  $\text{Ti}_{49.50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25.50}$ , 4 -  $\text{Ti}_{50.5}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{24.5}$ , 5 -  $\text{Ti}_{50.75}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{24.25}$ , 6 -  $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{26}$ , 7 -  $\text{Ti}_{51}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{24}$ ; ( $10^6$  К/с; ТО: отжиг (723 К, 10 минут))

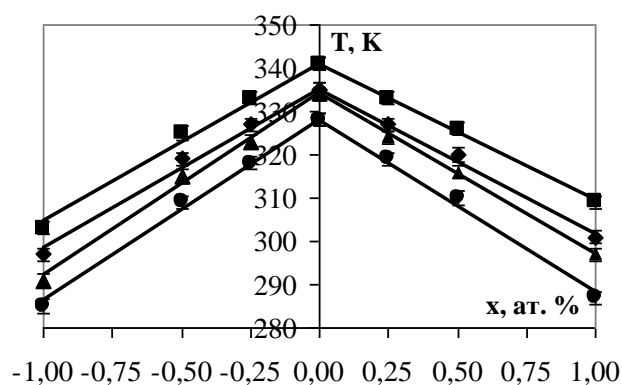


Рис. 3. Зависимость критических температур начала и конца прямого и обратного ТМП от химического состава БЗР сплавов  $Ti_{50-x}Ni_{25+x}Cu_{25}$  (■ –  $A_f$ , ◆ –  $M_s$ , ▲ –  $A_s$ , ● –  $M_f$ ) (скорость закалки  $v_{зак.}$  равна  $10^6$  K/c), подвергнутых отжигу при 723 K в течение 10 минут

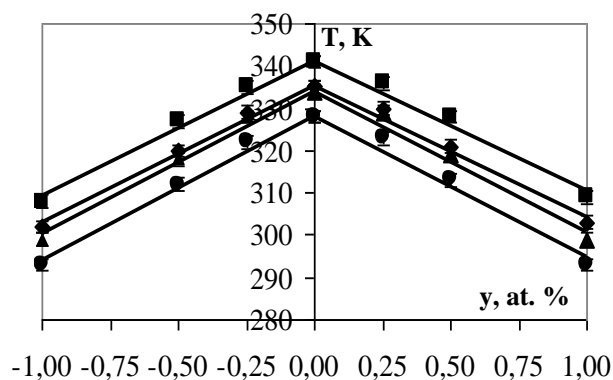


Рис. 4. Зависимость критических температур начала и конца прямого и обратного ТМП от химического состава БЗР сплавов  $Ti_{50-y}Ni_{25}Cu_{25+y}$  (■ –  $A_f$ , ◆ –  $M_s$ , ▲ –  $A_s$ , ● –  $M_f$ ) (скорость закалки  $v_{зак.}$  равна  $10^6$  K/c), подвергнутых отжигу при 723 K в течение 10 минут

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сплавы с ЭПФ на основе стехиометрического состава  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  в виде тонких длинномерных высокопрочных лент, синтезированные методом спиннингования струи расплава, после ТО обладают достаточно высокими значениями прочностных свойств, пластичности превращения (обратимой деформации) и относительного удлинения. При этом варьирование их химического состава по титану и меди и по титану и никелю (в пределах плюс-минус 1 ат. %) позволяет прецизионно регулировать значения критических температур начала и конца прямого и обратного ТМП в практически важных интервалах. Полученные результаты по расшифровке рентгенограмм и данные химического состава по методу рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии не выявили наличия возможных избыточных фаз в сплавах после их расстекловывания при выбранных режимах ТО. Анализ микроэлектронограмм с кольцевым распределением рефлексов позволил идентифицировать лишние, дополнительные к отражениям В2- и В19-фаз отражения, по расчетам соответствующие избыточным по отношению к стехиометрическому сплаву фазам типа  $Ti_2Ni$ ,  $Ti_3Ni_4$ ,  $TiCu$ . Сопоставляя данные по химическому составу БЗР сплавов, их микроструктуре (и прежде всего среднему размеру В2-зерен) и фазовому составу, критическим температурам ТМП и механическим свойствам, можно заключить, что имеются четыре основных причины обнаруженных эффектов: – влияние собственно отклонения химического состава исходных сплавов от стехиометрического  $Ti_2NiCu$ ; – наличие процессов кристаллизации и распада в пересыщенных по отношению к стехиометрическому составу  $Ti_2NiCu$  В2-твердых растворах при ТО; – измельчение зерен при кристаллизации аморфных сплавов за счет барьерного действия нестехиометрического легирования или за счет уже выделившихся избыточных дисперсных фаз; – развитие высокообратимых ТМП В2 ↔ В19 и влияние размерного эффекта В2-зерен на их критические температуры.

*Список опубликованных статей:*

1) Pushin A.V. Structure, phase transformations and properties of rapidly quenched  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$  alloys / A.V. Pushin, A.A. Popov, V.G. Pushin // Materials science forum, 2013. Vols. 738-739. P. 321-325.

2) Пушин А.В. Влияние отклонения химического состава от квазибинарного разреза  $\text{TiNi-TiCu}$  на структурные и фазовые превращения в быстрозакаленных сплавах / А.В. Пушин, А.А. Попов, В.Г. Пушин // ФММ. 2013. Т. 114. № 8. С. 753-764.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сплавы с эффектом памяти формы. /Перевод с японского / К. Ооцука [и др.]. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
2. Хачин В.Н. Никелид титана: Структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. М.: Наука, 1992. 160 с.
3. Пушин В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
4. Журавлев В.Н. Сплавы с термомеханической памятью формы и их применение в медицине / В.Н. Журавлев, В.Г. Пушин. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 151 с.
5. Pushin V.G. Alloys with a thermomechanical memory: structure, properties, application / V.G. Pushin // PMM. 2000. V.90 №1. P. 568-595.
6. Пушин В.Г. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства / В.Г. Пушин, С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 439 с.
7. Пушин В.Г. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu, быстрозакаленных из расплава. I / В.Г. Пушин, С.Б. Волкова, Н.М. Матвеева // ФММ. 1997. Т. 83 №3. С. 68-77.
8. Пушин В.Г. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu, быстрозакаленных из расплава. II / В.Г. Пушин, С.Б. Волкова, Н.М. Матвеева // ФММ. 1997. Т. 83 №3. С. 78-85.
9. Пушин В.Г. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu, быстрозакаленных из расплава. III / В.Г. Пушин, С.Б. Волкова, Н.М. Матвеева // ФММ. 1997. Т. 83 №4. С. 155-166.
10. Пушин В.Г. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu, быстрозакаленных из расплава. IV / В.Г. Пушин, С.Б. Волкова, Н.М. Матвеева // ФММ. 1997. Т. 83 №6. С. 150-157.

11. Пушин В.Г. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu, быстрозакаленных из расплава. V / В.Г. Пушин, С.Б. Волкова, Н.М. Матвеева // ФММ. 1997. Т. 83 №6. С. 158-163.
12. Пушин В.Г. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu, быстрозакаленных из расплава. VI / В.Г. Пушин, С.Б. Волкова, Н.М. Матвеева // ФММ. 1997. Т. 84 №4. С. 172-181.
13. Колобов Ю.Р. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Г.П. Грабовецкая. Новосибирск: Наука, 2001. 232 с.
14. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. М.: Логос, 2000. 272 с.
15. Валиев Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы / Р.З. Валиев, И.В. Александров. М.: Академкнига, 2007. 340 с.
16. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. М.: МИСИС, 2005. 432 с.
17. Pushin V.G. Structure, properties, and application of nanostructured shape memory TiNi-based alloys / V.G. Pushin // Nanomaterials by severe plastic deformation / Ed. By Zehetbauer M., Valiev R. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, KgaA, Weinheim, 2004. P. 822-828.
18. Nanomaterials by severe plastic deformation / Ed. By Zenji Horita. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2006. 1030 p.
19. Третья Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2009». Екатеринбург: Уральское издательство, 2009. 800 с.
20. Aleksashin B.A.  $^{63}\text{Cu}$  NMR Spectra, Magnetic Susceptibility, and Transmission Electron Microscopy of the Rapidly Quenched Alloy  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  / B.A Aleksashin, V.V. Kondrat'ev, A.V. Korolev., V.G. Pushin, A.V.Soloninin, A.V. Pushin // PMM, 2010. V. 110. № 6. P. 582-587.
21. Алексашин Б.А. ЯМР  $^{63}\text{Cu}$ , магнитная восприимчивость и просвечивающая электронная микроскопия быстрозакаленного сплава

Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> / Б.А. Алексашин, В.В. Кондратьев, А.В. Королев, В.Г. Пушин, А.В. Солонинин, А.В. Пушин // ФММ, 2010. Т. 110. № 6. С. 608-613.

22. Пушин А.В. Влияние легирования на структурные и фазовые превращения и свойства быстрозакаленных сплавов на основе Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub>. Дипломная работа / А.В. Пушин. Екатеринбург: УрФУ, 2011. 139 с.

23. Gunderov D. Structure and properties of ageing and nonageing alloys Ti<sub>49.4</sub>Ni<sub>50.6</sub> and Ti<sub>50.2</sub>Ni<sub>49.8</sub> subjected to high pressure torsion / D. Gunderov, N. Kuranova, A. Lukyanov, V. Makarov, E. Prokofiev, A. Pushin // Rev. Adv. Mater. Sci., 2010. № 25. P. 58-66.